

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3344104 A1

⑤ Int. Cl. 3:
C12N 11/14
C11D 3/386

⑳ Aktenzeichen: P 33 44 104.9
㉑ Anmeldetag: 7. 12. 83
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 85

DE 3344104 A1

㉓ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:
Witthaus, Martin, Dr.; Pawelczyk, Hubert, Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Weiss, Albrecht, Dr., 4006 Erkrath,
DE; Carduck, Franz-Joseph, Dr., 5657 Haan, DE

㉕ Zur Verwendung in pulverförmigen Waschmitteln geeignete Enzymzubereitung

Granulare, eine Korngröße von 0,1 bis 2 mm aufweisende Enzymzubereitungen, die zur Verwendung in Waschmitteln bestimmt sind, bestehen aus (a) 5 bis 25 Gew.-% Protease, Amylase oder deren Gemischen, (b) 10 bis 60 Gew.-% eines feinkristallinen, synthetischen Zeoliths, (c) 10 bis 50 Gew.-% quellfähiger Stärke und (d) 2 bis 50 Gew.-% eines organischen filmbildenden Polymeren, insbesondere Carboxymethylcellulose oder Polyethylenglykol.

Bei ihrer Herstellung werden aufkonzentrierte, einen Trockensubstanzgehalt von 30 bis 70 Gew.-% aufweisende Fermentationsbrühen mit einem zuvor hergestellten Gemisch der Bestandteile (b) bis (d) zu einer krümeligen Mischung vereinigt. Nach dem Plastifizieren und Extrudieren wird die Masse zu abgerundeten Partikeln der angegebenen Größe verarbeitet und abschließend auf einen Restfeuchtegehalt von 5 bis 12 Gew.-% getrocknet.

ORIGINAL INSPECTED

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Zur Verwendung in Waschmitteln geeignete granulare
Enzymzubereitung mit einem Gehalt an synthetischen,
5 feinkristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden
Zeolithen vom Typ NaA und/oder NaX, gekennzeichnet
durch die Zusammensetzung
 - a) 5 - 25 Gew.-% einer durch Aufkonzentrieren einer
10 Fermentationsbrühe gewonnenen
Protease und/oder Amylase als
Trockensubstanz,
 - b) 10 - 60 Gew.-% des synthetischen, feinkristallinen,
gebundenes Wasser enthaltenden Zeo-
liths,
 - 15 c) 10 - 50 Gew.-% einer in Wasser quellfähigen Stärke,
 - d) 5 - 50 Gew.-% an wasserlöslichen Granulierhilfs-
mitteln aus der Klasse der organ-
ischen, filmbildenden Polymeren,
wobei die Korngröße der Granulate 0,1 bis 2 mm und der
20 Anteil an Partikeln mit einer Korngröße von unter
0,1 mm nicht mehr als 0,2 Gew.-% beträgt.
2. Enzymzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Anteil der Komponente (a) 10 bis 20
25 Gew.-%, der Komponente (b) 15 bis 45 Gew.-%, der
Komponente (c) 20 bis 40 Gew.-% und der Komponente (d)
5 bis 30 Gew.-% und die Summe der Komponenten (b) und
(c) maximal 75 Gew.-% und der Anteil der Partikel mit
einer Korngröße von unter 0,1 mm nicht mehr als 0,05
30 Gew.-% beträgt.

...

3. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (d) aus wasserlöslichen Salzen der Carboxymethylcellulose und/oder Polyethylenglykol besteht.
- 5
4. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (d) 5 bis 20 Gew.-% Natrium-Carboxymethylcellulose und 3 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 20 000 besteht.
- 10
5. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzlichen Bestandteil ein die Zerfallsgeschwindigkeit der Granulate in Wasser steigerndes anorganisches Salz in Anteilen von 0,5 bis 15 Gew.-% enthält.
- 15
6. Enzymzubereitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz aus Natrium- oder Calciumsulfat besteht.
- 20
7. Enzymzubereitung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Enzymaktivität von mindestens 100 000 PE/g (Proteaseeinheiten/g) enthält.
- 25
8. Verfahren zur Herstellung des Enzymgranulats nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine von unlöslichen Bestandteilen befreite, auf einen Gehalt an Trockensubstanz von 30 bis 70 Gew.-% aufkonzentrierte Fermentbrühe mit den unter (b) bis (d) aufgeführten Zuschlagstoffen vermischt, mittels mechanischer Vorrichtungen in Granulate überführt, diese bei einer 40 °C nicht übersteigenden Produkttemperatur mittels strömender Luft auf einen Restfeuchtegehalt von 5 bis 12 Gew.-% trocknet und die eine Korngröße von weniger als 0,2 mm und mehr als 2 mm aufweisenden Anteile abtrennt.
- 30
- ...

5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß man die durch Vermischen der Fermentbrühe mit den
Zuschlagstoffen hergestellte plastische Masse durch
extrudiert und zerkleinert, die erhaltenen Körner von
unregelmäßiger Gestalt sphäronisiert, trocknet und
mit einem gegebenenfalls Farbstoffe bzw. Pigmente
enthaltenden Überzug aus einem Überzug eines wasser-
löslichen, filmbildenden Polymeren überzieht.

10 10. Körniges Waschmittel mit einem Gehalt an granularen
Enzymzubereitungen gemäß Anspruch 1 bis 7.

15

20

25

30

4000 Düsseldorf, den 1.12.1983
Henkelstraße 67

3344104
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wa/Rk

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6918

"Zur Verwendung in pulverförmigen Waschmitteln geeignete
Enzymzubereitung"

5 Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Ver-
wendung in Wasch- und Waschhilfsmitteln. Üblicherweise
kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in
Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum
Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen
10 Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Ab-
bau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn
bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen
der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granu-
lation (vergleiche DE 16 17 190) bzw. durch Aufkleben mit
15 nichtionischen Tensiden (DE 16 17 118) oder wäßrigen Lö-
sungen von Celluloseethern (DE 17 87 568) führt nicht zu
einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da
sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen
regelmäßig auf der Oberfläche der Trägersubstanz befin-
20 den. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich
erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial
umhüllt bzw. in dieses einbettet und anschließend durch
Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte
Partikelform überführt (vergleiche DE 16 17 232, DE 20 32
25 768, DE 21 37 042 und DE 21 37 043). Derartige Enzymzube-
reitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeits-
eigenschaften, d.h. sie geben bei der Textilwäsche in

...

programmierten Waschmaschinen bei Verwendung kalter oder nur mäßig warmer Waschlaugen den Wirkstoff nicht oder nur zum Teil frei. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren bzw. saurer Salze und Carbonaten bzw. Bicarbonaten bestehen (DE 1b 03 099) und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Ein weiterer Nachteil der vorgenannten Zubereitung ist darin zu sehen, daß die Enzyme nur in Form trockener Pulver verarbeitet werden können. Die üblicherweise bei der Enzymherstellung anfallenden Fermentbrühen lassen sich in dieser Form nicht einsetzen, sondern müssen zuvor entwässert werden. An diese Voraussetzung sind auch solche Verfahren gebunden, bei denen leicht lösliche Trägermaterialien, wie Zucker, Stärke und Celluloseether als Bindemittel zur Herstellung von Enzymzubereitungen eingesetzt werden (vergleiche DE 28 31 778).

Stärke bzw. wasserlösliche Polymere als Bindemittel sowie feinteilige Zeolithe enthaltende Agglomerate sind aus DE 27 36 903 bekannt. Diese Agglomerate werden durch Vermischen des Zeoliths mit dem Bindemittel unter Wasserzusatz hergestellt, dann getrocknet und dann vorgefertigten Waschpulvern zugemischt, in denen sie als Phosphatersatzstoffe fungieren. Eine Lehre des Inhalts, daß die Agglomerate als Träger- und Einschlußmaterial für Enzyme zu verwenden ist, ist der Literaturstelle nicht zu entnehmen. Vielmehr sollen die zeolithhaltigen Agglomerate

...

vorzugsweise keine weiteren Zuschlagstoffe enthalten;
lediglich in einigen Fällen soll es zulässig sein,
Bleichmittel den Agglomeraten einzuverleiben.

- 5 Aus der DE 25 31 961 ist ein Verfahren zur Herstellung
lagerbeständiger Enzymgranulate bekannt, bei dem die auf-
konzentrierte Fermentbrühe mit einem trockenen, fein-
kristallinen Alkalialumosilikat vom Typ des NaA bzw. NaX
vermischt wird. Die erhaltenen Gemische werden anschlie-
10 ßend bei Temperaturen bis 50 °C, beispielsweise im
Wirbelbett getrocknet. Die üblicherweise bei der Enzym-
verarbeitung auftretenden Aktivitätsverluste werden bei
diesem Verfahren deutlich reduziert. Da es sich jedoch
sowohl bei den betreffenden Enzymen wie auch bei den
15 trockenen, feinkristallinen Alumosilikaten um sehr fein-
körnige Pulver handelt, sind bei dem Einarbeiten der
Granulate zu Waschmitteln, insbesondere beim Transport zu
den Mischvorrichtungen und beim Vermischen mit vorge-
fertigten Waschmittelgranulaten besondere Vorkehrungen er-
20 forderlich, um eine Staubbildung zu verhindern. Es be-
stand daher die Aufgabe, die Pulvereigenschaften der
bekannten Produkte noch weiter zu verbessern und insbe-
sondere die Neigung zur Staubbildung durch eine geeignete
Führung des Granulationsprozesses zu vermindern, ohne
25 eine Verschlechterung der Löslichkeit bzw. Dispergierbar-
keit der Inhaltsstoffe in kalten bzw. mäßig warmen Wasch-
laugen in Kauf nehmen zu müssen. Ein weiteres Ziel be-
stand darin, die Aktivitätsverluste bei der Enzymver-
arbeitung noch weiter zu vermindern und die Lagerbe-
30 ständigkeit der Enzyme noch weiter zu erhöhen. Diese Auf-
gabe wird durch die nachfolgend geschilderte Erfindung
gelöst.

...

- Gegenstand der Erfindung ist eine zur Verwendung in Waschmitteln geeignete granulare Enzymzubereitung mit einem Gehalt an synthetischen, feinkristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden Zeolithen vom Typ NaA und/oder NaX, gekennzeichnet durch die folgende Zusammensetzung:
- a) 5 - 25 Gew.-% einer durch Aufkonzentrieren einer Fermentationsbrühe gewonnenen Protease und/oder Amylase, als Trockensubstanz,
 - b) 10 - 60 Gew.-% des synthetischen, feinkristallinen, gebundenen Wasser enthaltenden Zeoliths,
 - c) 10 - 50 Gew.-% einer in Wasser quellfähigen Stärke,
 - d) 2 - 50 Gew.-% an wasserlöslichen Granulierhilfsmitteln aus der Klasse der organischen, filmbildenden Polymeren,
- wobei die Korngröße der Granulate 0,1 - 2 mm und der Anteil an Partikeln mit einer Korngröße von unter 0,1 mm nicht mehr als 0,2 Gew.-% beträgt.
- Vorzugsweise enthalten die Enzymzubereitungen 10 bis 20 Gew.-% der Komponente (a), 15 bis 45 Gew.-% der Komponente (b), 20 bis 40 Gew.-% der Komponente (c) und 5 bis 30 Gew.-% der Komponente (d), wobei die Summe der Komponente (b) und (c) maximal 75 Gew.-% beträgt. Der Anteil der staubförmigen Partikel mit einer Korngröße von unter 0,1 mm soll vorzugsweise nicht mehr als 0,05 Gew.-% betragen.
- Als Enzyme (Komponente a) kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilzen, gewonnenen Proteasen sowie ihre Gemische mit Amylasen in Frage. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse gewonnen. Erfindungsgemäß ist es möglich, die bei diesen

...

- Fermentationsprozessen anfallenden Brühen nach Abtrennen der inaktiven Begleitstoffe, beispielsweise durch Filtration, sowie nachfolgende Aufkonzentration, beispielsweise durch Ultrafiltration und Dünnschichtverdampfung bzw.
- 5 Gefrierkonzentrierung, unmittelbar in lagerbeständige Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden somit vermieden. Darüber hinaus können aber auch andere bekannte Enzyme,
- 10 wie sie z.B. in der DE 25 31 961 offenbart sind, als Bestandteile der erfindungsgemäßen Enzymzubereitungen verwendet werden, wobei auf die zitierte Patentschrift ausdrücklich Bezug genommen wird.
- 15 Die als Komponente (b) vorliegenden synthetischen, feinkristallinen Zeolithe vom Typ NaA bzw. NaX lassen sich durch die folgenden Summenformel wiedergeben:



20

- Diese Zeolithe weisen wechselnde Mengen an chemisch und adsorptiv gebundenem Wasser auf. Dieser Wassergehalt beträgt im allgemeinen 15 bis 25 Gew.-%. Geeignete synthetische Zeolithe stellen feinteilige Pulver dar, die zu
- 25 mehr als 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe von 8 bis 0,1 Mikron bestehen. Sie weisen, auf wasserfreie Aktivsubstanz bezogen, ein Calciumbindevermögen von mindestens 100 mg CaO/g auf und können in Waschmitteln Phosphate ersetzen. Sie sind im übrigen in der zitierten
- 30 DE 25 31 961 näher beschrieben, auf die auch an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird. Die unlöslichen Alumosilikate erhöhen überraschenderweise die Zerfalls- und Dispersionsgeschwindigkeit der Teilchen in kaltem und mäßig warmem Wasser bzw. in der Waschflüssigkeit.

...

Als weiteres Bindemittel (Komponente c) wird native, in Wasser quellbare Stärke verwendet. Geeignet sind z.B. aus Getreidearten, wie Reis, Mais, Roggen oder Weizen sowie aus Kartoffeln gewonnene Stärkearten. Als gut geeignet
5 hat sich insbesondere Maisstärke erwiesen. Überraschend wurde gefunden, daß die Stärke die Lagerbeständigkeit der Enzymzubereitungen erheblich erhöht.

Weiterhin enthalten die Enzymzubereitungen ein Granulier-
10 hilfsmittel, (Komponente d) das aus einem oder mehreren wasserlöslichen, filmbildenden organischen Polymeren besteht. Geeignete Verbindungen dieser Klasse sind z.B. Cellulose- und Stärkeether, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellu-
15 lose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether. Gegebenenfalls können auch Gelatine, Casein, Traganth, Gummen oder andere in Wasser lösliche bzw. gut dispergierbare Polymere natürlichen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche
20 Polymere sind Polyethylenglykol, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um
25 solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie zweckmäßigerweise in Form ihrer Natriumsalze vor.

...

Als besonders geeignet haben sich Zusätze von Natriumcarboxymethylcellulose und von Polyglykolen erwiesen, wobei letztere ein Molekulargewicht von 1000 bis 20 000, vorzugsweise von 2000 bis 15 000 aufweisen können. Die Natriumcarboxymethylcellulose verbessert die Granulierfähigkeit der Gemische, setzt jedoch in größeren Mengen die Zerfalls- und Dispergiergeschwindigkeit in kalten Waschlaugen herab. Durch einen Zusatz von Polyethylenglykol wird diese Wirkung wieder weitgehend aufgehoben bzw. in Richtung auf eine noch höhere Auflösungs-
geschwindigkeit verbessert. Gleichzeitig wirkt dieser Zusatz als Gleitmittel und erleichtert die mechanische Verarbeitbarkeit der Gemische, insbesondere beim Extrudieren sowie beim nachfolgenden Sphäronisieren der Granulate.
Ein Gehalt von 5 bis 20 Gew.-% an Natriumcarboxymethylcellulose und von 3 bis 10 Gew.-% an Polyethylenglykol hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Als weitere fakultative Bestandteile können die Granulate noch geringe Mengen an anorganischen Salzen enthalten, die so ausgewählt sind, daß sie die Lagerbeständigkeit der Enzyme nicht nachteilig beeinflussen. Diese Salze können die Zerfalls- und Dispergiergeschwindigkeit der Granulate in kalten Waschlaugen noch weiter verbessern. Geeignete Zuschläge sind z.B. Natriumsulfat, Natriumchlorid, Natriumhydrogenphosphat, Magnesiumsulfat, Calciumphosphat, Calciumcarbonat oder Bariumsulfat. Als gut geeignet hat sich Natriumsulfat in Mengen von 0,5 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Gew.-% bzw. Calciumcarbonat in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-% erwiesen.

...

- Die Gesamtmenge an Zeolith, Stärke sowie Carboxymethyl-cellulose und/oder Polyglykol soll vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-% der Granulate betragen. Im übrigen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Aktivstoffgehalt der konzentrierten Fermentbrühen sowie den Anteil der Zuschlagsstoffe so zu wählen, daß die Enzymaktivität der Zubereitungen vorzugsweise mindestens 100 000 PE/g Proteaseeinheiten pro Gramm enthält.
- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man von Fermentbrühen aus, die - beispielsweise durch Filtration - von den inaktiven Begleitstoffen befreit und in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Ultrafiltration und/oder Dünnschichtverdampfung, auf einen
- 15 Gehalt an Trockensubstanz von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 60 Gew.-% aufkonzentriert werden. Dieses Konzentrat wird zweckmäßigerweise einem zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der Zuschlagstoffe zudosiert. Zur Herstellung dieses Vor-
- 20 gemisches der Zuschlagstoffe kann der Zeolith entweder als Pulver oder als feuchter, krümeliger Filterkuchen eingesetzt werden. Zur Herstellung der erwünschten krümel förmigen Mischungen empfiehlt es sich, bei Verwendung wasserreicherer Fermentbrühen den Zeolith in trock-
- 25 kener, pulverförmiger Form einzusetzen. Insgesamt soll der Wassergehalt der Mischung so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch
- 30 verformen und extrudieren läßt.

...

Das rieselfähige Vorgemisch wird anschließend in einem Knetter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40° und 60°, vorzugsweise 45° bis 55 °C erwärmt. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Zerhacker geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,4 bis 1 mm, vorzugsweise 0,6 bis 0,8 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und der späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerhacker verlassenden Partikel zuvor zu sphäronisieren, d.h. sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der DE 21 37 042 und der DE 21 37 043 näher beschrieben. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit stationären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen, wobei die Reibplatte mit einer Geschwindigkeit von 500 bis etwa 2000 Umdrehungen pro Minute rotiert. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer® in der Technik verbreitet.

Nach der Sphäronisierung werden die noch feuchten Kügelchen kontinuierlich oder chargenweise in einer Wirbelschichttrockenanlage bei maximal 40 °C Produkt-Temperatur auf ein Restfeuchtegehalt von 5 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% getrocknet. Während dieser Wirbelschicht-trocknung können zusätzlich Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel eingebracht werden. Geeignete Hüllstoffe sind die vorgenannten wasserlöslichen,

...

filmbildenden Polymere, insbesondere höhermolekulare, d.h. ein Molekulargewicht von 500 bis 20 000 aufweisende Polyglykole. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe und Pigmente auf die Partikel aufbringen, um
5 so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken bzw. zu verändern. Als inneres und physiologisch unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugsweise in wässriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Pig-
10 mentdispersion bzw. über die Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei der gleichzeitig vorgenommenen Wirbelschichttrocknung wieder entfernt.

Durch nachfolgendes Sieben oder Windsichten werden
15 staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, vorzugsweise unter 0,2 mm sowie Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm, vorzugsweise über 1,5 mm entfernt und in den Herstellungsprozess zurückgeführt.

20 Die erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staubfreien Partikeln und weist eine Enzymaktivität von wenigstens 100 000 PE/g, vorzugsweise von 110 000 bis 130 000 PE/g auf. Sie zeichnet sich, auch im Gemisch mit Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Fer-
25 bindungen, durch eine sehr hohe Lagerstabilität aus und zerfällt unter Freigabe der inkorporierten Wirkstoffe in kalten besonders in mäßig warmen Waschlaugen innerhalb kurzer Zeit. Sie übertrifft hierin die bekannten konfektionierten Enzymprodukte.

Beispiel 1

5 Eine Fermentbrühe, die durch Fermentation eines mit dem
Bacillus licheniformis-Stamm P 300 (vergl. DE-29 25 427)
geimpften Nährlösung erhalten worden war, wurde durch
Filtration von festen Begleitstoffen befreit und durch
Ultrafiltration und Dünnschichtverdampfung auf einen
10 Trockenstoffgehalt von 55 Gew.-% und einer Enzymaktivität
von 400 000 PE/g aufkonzentriert.

In einem mit rotierenden Schlagwerkzeugen ausgerüsteten
Mischer wurde ein trockenes Vorgemisch aus 27 Gewichts-
teilen eines synthetischen, mikrokristallinen Zeoliths
15 vom Typ NaA (Wassergehalt 21 %, Korngröße 1 bis 8 µm) mit
28 Gewichtsteilen Maisstärke, 10 Gewichtsteilen
Na-Carboxymethylcellulose und 5 Gewichtsteilen Poly-
ethylenglykol (Molekulargewicht 2000) hergestellt. Nach
vollständiger Homogenisierung wurden 30 Gewichtsteile des
20 wäßrigen Enzymkonzentrates über Düsen innerhalb eines
Zeitraum von 2 min zudosiert und das Gemisch noch 1 min
bearbeitet. Das rieselfähige Granulat wurde in einen mit
Außenkühler versehenen Knetter überführt und homogeni-
siert, wobei die Produkttemperatur, bedingt durch die
25 mechanische Bearbeitung auf ca. 45 - 55 °C anstieg.

...

Die plastische Masse wurde in einem nachgeschalteten, mit einer Lochscheibe ausgerüsteten Extruder verstrangt. Der Durchmesser der Lochscheiben-Bohrungen betrug 0,7 mm. Die
5 in eine Unterdruckkammer austretenden, eine Temperatur von 50 - 60 °C aufweisenden Stränge wurden mittels eines rotierenden Messers auf eine Länge von 0,7 bis 1 mm zerschnitten und mittels einströmender Kaltluft gekühlt und mit gleichzeitig eingebrachtem Calciumcarbonat-Pulver
10 bestäubt, um ein Verkleben der Partikel zu verhindern. Das Zerkleinern der Stränge bei geringem Unterdruck vermeidet gleichzeitig das Ausbreiten von Enzymstaub.

Die zylinderförmigen Granulate wurden in eine Sphäronisierungs-Vorrichtung (Marumerizer ®) überführt und
15 während einer Bearbeitungszeit von durchschnittlich 5 Minuten zu abgerundeten Partikeln verformt, wobei zur Vermeidung des Verklebens 10 Gewichtsteile Calciumcarbonat-Pulver eindosiert wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde kontinuierlich einem Wirbelschicht-
20 trockner zugeführt. Im Bereich der Sphäronisierungsstufe herrschte ebenfalls Unterdruck, wobei der entstehende, staubförmige Abrieb mit der strömenden Luft abgeführt wurde.

25

...

30

16
Im Wirbelschichttrockner wurde das Granulat auf einen Wassergehalt von 3 bis 8 Gew.-% bei einer Produkttemperatur von maximal 40 °C getrocknet. Bei der nachfolgenden
5 Siebung erfolgte die Abtrennung der 1,6 mm übersteigenden, bzw. 0,2 mm unterschreitenden Grob- und Feinanteile. Die abgetrennten Anteile wurden zusammen mit den aus der Abluft isolierten Feinstäuben gesammelt und im Feststoffmischer den pulverförmigen Zuschlagstoffen zuge-
10 mischt.

Eine Bestimmung der Enzymaktivität ergab, daß diese, bezogen auf die Menge und den Aktivstoffgehalt des eingebrachten Enzymkonzentrats, während der Verarbeitung nur
15 um 2,7 % abgenommen hatte. Im Rahmen von Vergleichsversuchen nach bekannten Verfahren hergestellte Granulate bekannter Zusammensetzung, erlitten bei der Verarbeitung erheblich höhere Enzymverluste.

20 Das erhaltene Granulat bestand aus abgerundeten Partikeln von kugelförmiger bis länglicher Gestalt mit einer Korngröße von 0,2 bis 1,6 mm und einem Staubanteil von weniger als 0,05 Gew.-%. Sie waren nichtklebend, gut schüttfähig und neigten in Aufmischungen mit sprühgetrockneten
25 Waschmitteln nicht zum Entmischen. Hinsichtlich ihrer Lagerbeständigkeit sowie ihrer Lösungseigenschaften übertrafen sie, wie nachfolgend gezeigt wird, vergleichbare Zubereitungen bekannter Zusammensetzung.

Die Lösungsgeschwindigkeit der Granulate wurde wie folgt bestimmt.

- 5 In einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 250 ml wurden 100 ml Leitungswasser ($16^{\circ}\text{dH} = 160 \text{ mg CaO/l}$) bei 20°C mittels eines motorisch angetriebenen Magnetrührers mit einer konstanten Geschwindigkeit von 300 U/min gerührt. Die Länge des Rührstabes betrug 4 cm.
- 10 In dem Bereich des nach unten gerichteten Wasserkegels wurde 1 g Enzymgranulat so eingegeben, daß eine Klumpenbildung unterblieb. Nach 20, 40, 60, 90 und 120 Sekunden wurden Proben entnommen und deren Enzymaktivität nach dem
- 15 Abfiltrieren noch ungelöster Anteile analytisch bestimmt. Angegeben wird der Mittelwert aus 3 Parallelversuchen.

Die nach Beispiel 1 hergestellten Enzymgranulate waren innerhalb 40 Sekunden zu mehr als 50 %, innerhalb 90
20 Sekunden zu 95 % und innerhalb 120 Sekunden zu 100 % gelöst.

- Zur Bestimmung der Lagerbeständigkeit wurden die Proben in Kartonbehälter aus unkaschierter Pappe abgefüllt und
- 25 im Klimaschrank unter folgenden Bedingungen gelagert.
 - a) 20°C und 80 % relative Luftfeuchtigkeit
 - b) 40°C und 50 % relative Luftfeuchtigkeit
 - c) 40°C und 80 % relative Luftfeuchtigkeit.

Die Proben (a) hatten innerhalb eines 1/2 Jahres keinen Aktivitätsverlust erlitten. Die Halbwertszeit betrug bei den Proben (b) 700 Tage und den Proben (c) 450 Tage. In
5 einer zweiten Versuchsreihe wurden jeweils 2 g Probenmaterial mit 98 g eines marktüblichen Vollwaschmittels (Perboratgehalt 18 Gew.-%) vermischt und unter gleichen Bedingungen getestet. In diesem Fall lag die Aktivität der Probenreihe (a) nach 26 Wochen noch bei 100 %. Die
10 Halbwertszeit betrug bei der Probenreihe (c) 14 Tage.

15

...

20

25

30